

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 100 40 100 A 1

51 Int. Cl.⁷:
C 09 B 29/033

21 Aktenzeichen: 100 40 100.7
22 Anmeldetag: 16. 8. 2000
43 Offenlegungstag: 28. 2. 2002

71 Anmelder:
Clariant GmbH, 65929 Frankfurt, DE

72 Erfinder:
Nickel, Uwe, Dr., 61352 Bad Homburg, DE; Jung,
Rüdiger, Dr., 65779 Kelkheim, DE; Saitmacher,
Klaus, Dr., 65830 Kriftel, DE; Unverdorben,
Leonhard, Dr., 61130 Nidderau, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Verfahren zur Herstellung von Azofarbmitteln in Mikroreaktoren

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Azofarbmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man die Diazotierung aromatischer oder heteroaromatischer Amine oder die Azokupplungsreaktion, oder die Diazotierung und die Azokupplungsreaktion, in einem Mikroreaktor durchführt.

DE 100 40 100 A 1

DE 100 40 100 A 1

2

dazon, 6-Amino-7-methoxy-1,4-dihydrochinolin-2,3-dion, 3-Amino-4-methyl-benzoesäure-(2-chlorethylester), 3-Amino-4-chlor-benzoesäure-isopropylester, 3-Amino-4-chlor-benzotrifluorid, 3-Amino-4-methyl-benzoesäure-n-propylester.

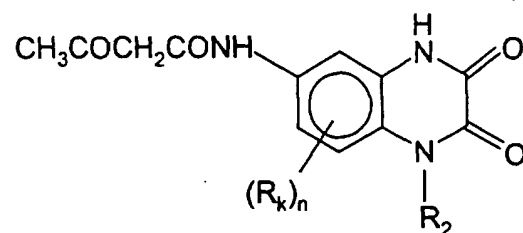
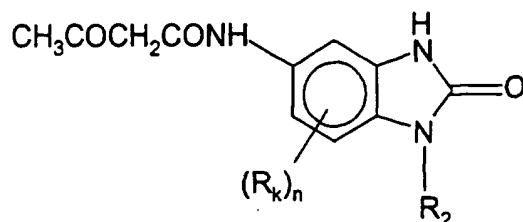
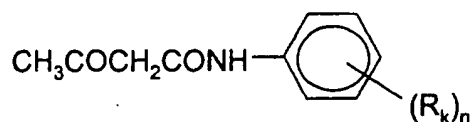
[0015] Von besonderem Interesse für Azofarbstoffe sind folgende Aminkomponenten:

[2-(4-Amino-benzensulfonyl)-ethyl]schwefelsäureester, [2-(4-Amino-5-methoxy-2-methyl-benzensulfonyl)-ethyl]schwefelsäureester, [2-(4-Amino-2,5-dimethoxybenzensulfonyl)-ethyl]schwefelsäureester, {2-[4-(5-Hydroxy-3-methyl-pyrazol-1-yl)-benzensulfonyl]-ethyl}schwefelsäureester, [2-(3-Amino-4-methoxy-benzensulfonyl)-ethyl]schwefelsäureester, [2-(3-Amino-benzensulfonyl)-ethyl]schwefelsäureester. Das zu diazotierende Amin oder dessen Ammoniumsalz, vorzugsweise dessen Hydrochlorid oder Sulfat, wird vorzugsweise in Wasser und/oder einem organischen Lösungsmittel gelöst oder suspendiert und die erhaltene Lösung oder Suspension kontinuierlich in den Mikroreaktor eingeleitet (Eduktstrom A). Gleichzeitig wird eine Lösung oder Suspension, vorzugsweise eine wässrige Lösung oder Suspension, eines Diazotierungsmittels, vorzugsweise NaNO_2 oder Nitrosylschwefelsäure, kontinuierlich in den Mikroreaktor eingeleitet (Eduktstrom B). Im Innern des Mikroreaktors werden Eduktstrom A und B kontinuierlich miteinander vermischt und zur Reaktion gebracht.

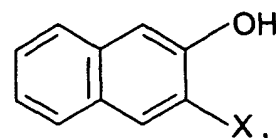
[0016] Die Ausgangsprodukte für Azokupplungsreaktionen sind Diazoniumsalze, beispielsweise wie vorstehend erwähnt oder hergestellt, und Kupplungskomponenten in Lösung oder Suspension.

[0017] Von besonderem Interesse für Azopigmente sind folgende Kupplungskomponenten:

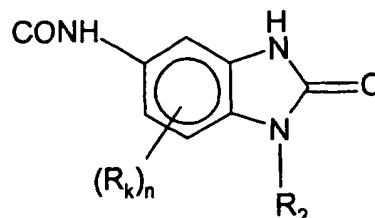
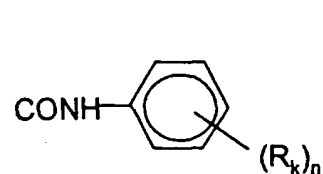
Acetessigsäurearylide

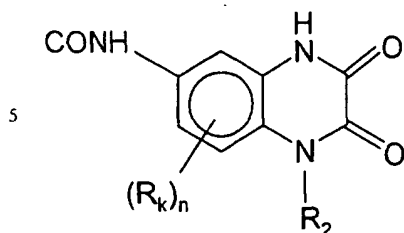


2-Hydroxynaphthaline

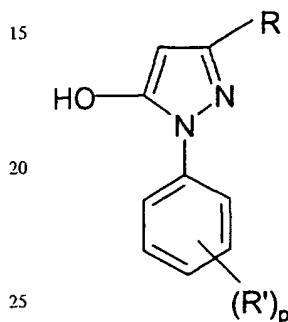


mit $\text{X} = \text{H}, \text{COOH},$





und $R_k = \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{NO}_2, \text{Cl}, \text{NHCOCH}_3$ und $n = 0$ bis 3; sowie $R_2 = \text{H}, \text{CH}_3$ und C_2H_5 , bisacetoacetylierte Diaminobenzole und -biphenyle, N,N'-Bis(3-hydroxy-2-naphthoyl)-phenylendiamine (jeweils ggfs. substituiert), sowie Pyrazolone



mit
 $R = \text{CH}_3, \text{COOCH}_3, \text{COOC}_2\text{H}_5$,
 $R' = \text{CH}_3, \text{SO}_3\text{H}, \text{Cl}$;

$p = 0$ bis 3.

[0018] Von besonderem Interesse für Azofarbstoffe sind folgende Kupplungskomponenten:

4-[5-Hydroxy-3-methyl-pyrazol-1-yl]-benzonsulfonsäure, 2-Amino-naphthalin-1,5-disulfonsäure, 5-Methoxy-2-methyl-4[3-oxo-butyrylamino]-benzonsulfonsäure, 2-Methoxy-5-methyl-4[3-oxo-butyrylamino]-benzonsulfonsäure, 4-Acetylamino-2-amino-benzonsulfonsäure, 4-[4-Chloro-6-(3-sulfo-phenylamino)-[1,3,5]-triazin-2-yl-amino]-5-hydroxy-naphthalin-2,7-disulfonsäure, 4-Acetylamino-5-hydroxy-naphthalin-2,7-disulfonsäure, 4-Amino-5-hydroxy-naphthalin-2,7-disulfonsäure, 5-Hydroxy-1-[4-sulfophenyl]-1H-pyrazol-3-carbonsäure.

[0019] Die Azokupplung erfolgt vorzugsweise in wässriger Lösung, es können aber auch organische Lösungsmittel, gegebenenfalls im Gemisch mit Wasser verwendet werden, beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe, Chlorkohlenwasserstoffe, Glykolether, Nitrile, Ester, Dimethylformamid, Tetramethylharnstoff und N-Methylpyrrolidon.

[0020] Zur erfindungsgemäßen Durchführung der Azokupplungsreaktion wird eine Lösung oder Suspension des Diazoniumsalzes (Eduktstrom C) und eine Lösung oder Suspension der Kupplungskomponente (Eduktstrom D) kontinuierlich in den Mikroreaktor eingeleitet, dort miteinander kontinuierlich vermischt und zur Reaktion gebracht.

[0021] Die Ausgangsprodukte für die Verlackung sind säuregruppenhaltige Azofarbstoffe in Form der freien Säuren oder ihrer z. B. Alkalisalze und Salze der Erdalkalimetalle, Ammoniumsalze oder Aluminium- oder Mangansalze.

[0022] Für die Verlackung von Azopigmenten wird eine Metallsalzlösung, z. B. eine wässrige Ca-, Sr-, Br- oder Mn-Salz-Lösung (Eduktstrom E) mit der Lösung oder Suspension eines säuregruppenhaltigen Azofarbstoffes (Eduktstrom F) im Mikroreaktor vermischt und auf eine Temperatur zwischen 30 und 100°C gebracht. Die Verlackungsreaktion findet im Reaktor selbst statt oder wird dort gestartet. Zur Vervollständigung der Reaktion kann ein kontinuierlicher Rohrreaktor (Verweiler) nachgeschaltet werden.

[0023] Im Sinne der vorliegenden Erfindung kann sowohl die Diazotierung, die Azokupplungsreaktion als auch die Verlackungsreaktion oder die Metallkomplexierungsreaktion jeweils in (hintereinandergeschalteten) Mikroreaktoren durchgeführt werden, oder die Diazotierung wird auf herkömmlichem Wege durchgeführt und nur die Azokupplungsreaktion im Mikroreaktor durchgeführt, oder die Diazotierung wird im Mikroreaktor durchgeführt und die Azokupplung auf herkömmlichem Wege durchgeführt. Ebenso kann die Verlackung jeweils herkömmlich oder auch im Mikroreaktor durchgeführt werden. Es können auch Mikroreaktoren mit zwei oder mehreren Reaktionszonen für die einzelnen Reaktionsschritte verwendet werden.

[0024] Ein Mikroreaktor ist aus mehreren aufeinandergestapelten und miteinander verbundenen Plättchen aufgebaut, auf deren Oberflächen sich mikromechanisch erzeugte Strukturen befinden, die in ihrem Zusammenwirken Reaktionsräume bilden, um chemische Reaktionen auszuführen. Es ist wenigstens ein durch das System hindurchführender Kanal enthalten, der mit dem Einlass und dem Auslass verbunden ist.

[0025] Die Flussraten der Materialströme sind apparativ limitiert, beispielsweise durch die sich je nach geometrischer Auslegung des Mikroreaktors einstellenden Drücke. Es ist wünschenswert, dass die Reaktion im Mikroreaktor vollständig abläuft, es kann sich aber auch eine Verweilzone anschließen, um eine gegebenenfalls erforderliche Verweilzeit zu schaffen.

[0026] Die Flussraten sind zweckmäßigerweise zwischen 0,05 und 5 l/min, bevorzugt zwischen 0,05 und 500 ml/min, besonders bevorzugt zwischen 0,05 und 250 ml/min, und insbesondere zwischen 0,1 und 100 ml/min.

[0027] Beispielhaft wird in Fig. 1 ein für die Herstellung von Azofarbstoffen einsetzbarer Mikroreaktor beschrieben.

[0028] Das vorliegende Mikroreaktionssystem ist ein aus sechs, aufeinander gestapelten und miteinander verbundenen

mikrostrukturierten Blechlagen und je einer Deckelplatte (DP) und Bodenplatte (BP) aufgebautes verfahrenstechnisches Modul, das durch den Zusammenbau unter Druck gehalten oder fest verbunden wird, um Abdichtflächen zwischen den Platten zusammenzupressen.

[0029] Das vorliegende Mikroreaktionssystem beinhaltet zwei Wärmetauscher für Kühl- und/oder Heizmedium, eine Mischzone für die Vermischung der Reaktanden sowie eine kurze Verweilstrecke.

[0030] Mit Hilfe des Wärmetauschers (W1) werden die in Platte (E) getrennt einströmenden Eduktströme vortemperierte. In den Platten (M), die ein gemeinsames Volumen bilden, findet dann die Vermischung der Eduktströme statt. In der Verweilzone (R) wird das Reaktionsgemisch mit Hilfe des Wärmetauschers (W2) auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht, so dass die gewünschte chemische Reaktion stattfinden kann.

[0031] Das Mikroreaktionssystem wird kontinuierlich betrieben, wobei sich die jeweils miteinander zur Vermischung gebrachten Fluidmengen im Mikro-(μ l) bis Milliliter (ml)-Bereich bewegen.

[0032] Entscheidend für die Herstellung von Azofarbmitteln in diesem Mikroreaktionssystem sind die Dimensionen der mikrostrukturierten Bereiche innerhalb des Reaktors. Diese müssen so groß gewählt sein, dass insbesondere Feststoffteilchen problemlos passieren können und so keine Verstopfung der Kanäle auftritt. Die kleinste lichte Weite der Mikrostrukturen sollte ca. zehnmal größer sein als der Durchmesser der größten Pigmentteilchen. Weiterhin muss durch entsprechende geometrische Gestaltung Sorge getragen werden, dass keine Totwasserzonen, wie z. B. Sackgassen oder scharfe Ecken, in denen z. B. Pigmentteilchen sedimentieren können, vorhanden sind. Bevorzugt sind daher kontinuierliche Bahnen mit runden Ecken. Die Strukturen müssen klein genug sein, um die immanenten Vorteile der Mikroreaktionstechnik auszunutzen, nämlich hervorragende Wärmekontrolle, laminare Strömung, diffusives Mischen und geringes internes Volumen.

[0033] Die lichte Weite der lösungs- oder suspensionsführenden Kanäle beträgt zweckmäßigerweise 5 bis 10000 μ m, vorzugsweise 5 bis 2000 μ m, besonders bevorzugt 10 bis 800 μ m, insbesondere 20 bis 700 μ m.

[0034] Die lichte Weite der Wärmetauscherkanäle richtet sich in erster Linie nach der lichten Weite der flüssigkeits- oder suspensionsführenden Kanäle und ist zweckmäßigerweise kleiner oder gleich 10000 μ m, vorzugsweise kleiner oder gleich 2000 μ m, insbesondere kleiner oder gleich 800 μ m. Die Untergrenze der lichten Weite der Wärmetauscherkanäle ist unkritisch und wird allenfalls durch den Druckanstieg der zu pumpenden Wärmetauscherflüssigkeit und von der Notwendigkeit der optimalen Wärmezufuhr oder -abfuhr begrenzt.

[0035] Die Dimensionen des verwendeten Mikroreaktionssystems sind:

Wärmetauscherstrukturen:

Kanalbreite: ~600 μ m

Kanalhöhe: ~250 μ m

Mischer und Verweilzeit:

Kanalbreite: ~600 μ m

Kanalhöhe: ~500 μ m.

[0036] Die sechs aufeinanderliegenden und dicht miteinander verbundenen Blechlagen werden vorzugsweise von oben mit allen Wärmetauscherfluiden und Reaktanden beschickt. Die Abfuhr des Produktes und der Wärmetauscherfluide erfolgt vorzugsweise ebenfalls nach oben. Die eventuelle Zufuhr dritter und vierter an der Reaktion beteiligter Flüssigkeiten (z. B. Pufferlösungen) wird über eine direkt vor dem Reaktor befindliche T-Verzweigung realisiert (Fig. 2), d. h. jeweils ein Reaktant kann vorab mit der Pufferlösung vermischt werden. Die Kontrolle der benötigten Konzentrationen und Flüsse wird vorzugsweise über Präzisionskolbenpumpen und einer computergesteuerten Regelung vorgenommen. Die Reaktionstemperatur wird über integrierte Sensoren überwacht und mit Hilfe der Regelung und eines Thermostaten/Cryostaten überwacht und gesteuert.

[0037] Die Herstellung von Mischungen von Einsatzstoffen zu Materialströmen kann auch vorher in Mikromischern oder in vorgeschalteten Vermischungszonen stattfinden. Es können auch Einsatzstoffe in nachgeschalteten Vermischungszonen oder in nachgeschalteten Mikromischern oder -reaktoren zudosiert werden.

[0038] Das hier verwendete System ist aus Edelstahl gefertigt; andere Materialien wie zum Beispiel Glas, Keramik, Silizium, Kunststoffe oder andere Metalle sind ebenso einsetzbar.

[0039] Für Diazotierungen werden Temperaturen von -10 bis +80°C, vorzugsweise von -5 bis +30°C, angestrebt, für Azokupplungen von 0 bis 90°C, vorzugsweise von 10 bis 60°C.

[0040] Für die Diazotierungsreaktion als auch für die Azokupplung können den Eduktströmen Pufferlösungen zugeführt werden, vorzugsweise von organischen Säuren und deren Salzen, z. B. Essigsäure/Acetat-Puffer, Zitronensäure/Citrat-Puffer, oder von anorganischen Säuren und deren Salzen, wie z. B. Phosphorsäure/Phosphat oder Kohlensäure/Carbonat.

[0041] Durch das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich hohe Reaktionsgeschwindigkeiten durch signifikant höhere Reaktionstemperaturen als vergleichsweise im Batchverfahren erzielen. Insbesondere lassen sich temperaturempfindliche Reaktanden, wie z. B. Diazoniumsalze und alkalische Lösungen von 2-Hydroxy-3-naphthoesäure-arylid, vorteilhaft umsetzen. Durch die hohe Wärmeübertragungsrate während der kurzen Verweilzeit im Mikro- bzw. Minireaktor kann eine kurze thermische Belastung der Reaktanden in einem eng definierbaren Zeitfenster realisiert werden.

[0042] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Azofarbmittel herstellen, wie Azopigmente und Azofarbstoffe.

[0043] Azopigmente können Monoazo, Disazo (verlackt und unverlackt) oder sein.

[0044] Es können auch Gemische von Azopigmenten hergestellt werden.

[0045] Als Azopigmente kommen insbesondere C.I. Pigment Yellow 1, 3, 12, 13, 14, 16, 17, 65, 73, 74, 75, 81, 83, 97, 111, 120, 126, 127, 151, 154, 155, 174, 175, 176, 180, 181, 183, 191, 194, 198; Pigment Orange 5, 34, 36, 38, 62, 72, 74; Pigment Red 2, 3, 4, 8, 12, 14, 22, 48 : 1-4, 49 : 1, 52 : 1-2, 53 : 1-3, 57 : 1, 60 : 1, 112, 137, 144, 146, 147, 170, 171, 175, 176, 184, 185, 187, 188, 208, 214, 242, 247, 253, 256, 266; Pigment Violet 32; Pigment Brown 25 in Betracht.

[0046] Bei den Farbstoffen kommen Dispersions- und auch wasserlösliche anionische und kationische Farbstoffe in Betracht. Insbesondere handelt es sich um Mono-, Dis- oder Polyazofarbstoffe sowie Formazan- oder Anthrachinonfarb-

stoffe. Bei den wasserlöslichen Farbstoffen handelt es sich insbesondere um die Alkalisalze oder Ammoniumsalze der Reaktivfarbstoffe sowie der sauren Wollfarbstoffe oder substantiven Baumwollfarbstoffe der Azoreihe. Als Azofarbstoffe kommen vorzugsweise metallfreie und metallisierbare Mono- und Disazofarbstoffe, die eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen enthalten, schwermetallhaltige, namentlich kupfer-, chrom- oder kobalthaltige Monoazo- und Disazofarbstoff in Betracht. Die Herstellung der Vorstufen für die metallhaltigen Farbstoffe kann nach dem üblichen Verfahren in einem konventionellen Batchverfahren durchgeführt werden. Die anschließende Metallkomplexierungsreaktion z. B. mit Kupferionen wird dann vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 30 und 100°C im Mikroreaktor durchgeführt.

[0047] Als reaktive Azofarbstoffe kommen insbesondere C.I. Reactive Yellow 15, 17, 37, 57, 160; Reactive Orange 107; Reactive Red 2, Red 35, Reactive Violet 5; Reactive Blue 19, 28, 203, 220; und Reactive Black 5, 31; in Betracht.

[0048] Es war überraschend und nicht vorhersehbar, dass die Herstellung von Azofarbstoffen in dieser technisch eleganten Weise möglich ist, da bei einem Anfall von Feststoff im Mikroreaktor bislang davon ausgegangen wurde, dass das System verstopft.

[0049] Die erfindungsgemäß hergestellten Azopigmente lassen sich zum Pigmentieren von hochmolekularen organischen Materialien natürlicher oder synthetischer Herkunft einsetzen, z. B. von Kunststoffen, Harzen, Lacken, Anstrichfarben oder elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, sowie von Tinten und Druckfarben.

[0050] Die erfindungsgemäß hergestellten Azofarbstoffe eignen sich zum Färben oder Bedrucken von Hydroxygruppen oder Stickstoffatome aufweisenden natürlichen organischen sowie synthetischen Substraten. Solche Substrate sind beispielsweise synthetische oder natürliche Fasermaterialien, ferner Ledermaterialien, die überwiegend natürliche oder regenerierte Cellulose oder natürliche oder synthetische Polyamide enthalten. Vorzugsweise eignen sie sich zum Färben und Bedrucken von Textilmaterial auf der Basis von Acetat-, Polyester-, Polyamid-, Polyacrylnitril-, PVC- und Polyurethanfasern sowie von Wolle oder insbesondere Baumwolle. Für diesen Zweck können die Farbstoffe auf die Textilmaterialien durch die gewöhnlichen Auszieh-, Klotz- oder Druckverfahren aufgebracht werden.

[0051] In den nachstehenden Beispielen beziehen sich Prozentangaben auf Gewichtsprozente.

Beispiel 1

C.I. Pigment Red 2

a) Herstellung einer Diazoniumsalz-Lösung

[0052] In einem 500 ml-Dreihalskolben werden 14,6 g festes 2,5-Dichloranilin in 25,1 ml Wasser vorgelegt und mit 30,8 ml einer 31%igen Salzsäure versetzt. Nach 8-stündigem Rühren bei RT erhält man eine Hydrochloridlösung. Nach der Zugabe von weiteren 25,1 ml Wasser und 3,75 ml einer 60%igen Essigsäure wird das Reaktionsgemisch auf -5°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden in ca. 15 min 11,5 ml einer 40%igen Natriumnitrit-Lösung zum Reaktionsgemisch zugetropft und für weitere 60 min bei 0°C weitergerührt.

[0053] Zur Klärung des Reaktionsgemisches werden sechs Spatelspitzen Celite zugefügt und rasch abgesaugt. Die gelbliche Diazonium-Salz-Lösung wird mit Wasser auf 300 ml Gesamtvolumen (~0,3 M) aufgefüllt.

b) Herstellung einer Lösung der Kupplungskomponente

[0054] In einem zweiten Kolben werden 23,9 g Naphtol AS in 50,2 ml Wasser vorgelegt und mit 26,7 ml einer 25%igen Natronlauge versetzt. Dieses Gemisch wird dann bei 60°C für 120 min gerührt und in Lösung gebracht. Sie wird rasch abgesaugt und ebenfalls mit Wasser auf 300 ml Gesamtvolumen (~0,3 M) aufgefüllt.

c) Azokupplung im Mikroreaktor

[0055] Die auf konventionellem Wege dargestellten Diazonium-Salz- und Naphtol-Lösungen werden über kalibrierte Kolbenpumpen mit einer Flussrate von jeweils 6 ml/min in die jeweiligen Edukteingänge des Mikroreaktors gepumpt. Die eigentliche Azokupplung findet im Reaktorraum statt. Um eine Pufferwirkung zu erzielen, werden diese Edukt-Lösungen kurz vor den Reaktoreingängen mit einer Essigsäure-Lösung (4 ml 60%iger Essigsäure und 600 ml Wasser) verdünnt. Die Essigsäurelösung wird ebenfalls mit Hilfe von kalibrierten Kolbenpumpen über eine T-Verzweigung mit einer Flussrate von jeweils 6 ml/min in die Eduktzuleitungen des Mikroreaktors gefördert. An dem Wärmetauscher-Kreislauf des Mikroreaktors ist ein Thermostat angeschlossen, der eine Reaktionstemperatur von 40°C einstellt. Der pH-Wert der Produktsuspension beträgt am Reaktorausgang ca. 3. Die aus dem Reaktor austretende Produkt-Suspension wird in einem Kolben gesammelt, abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen. Das feuchte C.I. Pigment Red 2 wird bei 65°C getrocknet.

Beispiel 2

a) Herstellung einer Hydrochloridlösung von 2,5-Dichloranilin

[0056] In einem 500 ml-Dreihalskolben werden 14,6 g festes 2,5-Dichloranilin in 25,1 ml Wasser vorgelegt und mit 30,8 ml einer 31%igen Salzsäure versetzt und 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von weiteren 25,1 ml Wasser und 3,75 ml einer 60%igen Essigsäure wird die Lösung auf -5°C abgekühlt.

b) Lösung von Naphtol AS

[0057] In einem Kolben werden 23,9 g Naphtol AS in 50,2 ml Wasser vorgelegt und mit 26,7 ml einer 25%igen Na-

atronlauge versetzt. Dieses Gemisch wird dann bei 60°C für 120 min gerührt und in Lösung gebracht. Sie wird rasch abgesaugt und ebenfalls mit Wasser auf 300 ml Gesamtvolumen (~0,3 M) aufgefüllt.

c) Verdünnte Natriumnitrit-Lösung

5

[0058] Es wird eine 1N wässrige Natriumnitritlösung hergestellt.

d) Pufferlösung

[0059] Eine Pufferlösung wird aus 4 ml 60%iger Essigsäure und 600 ml Wasser hergestellt.

10

e) Diazotierung von 2,5-Dichloranilin im Mikroreaktor

[0060] Die unter a) hergestellte Lösung des 2,5-Dichloranilin-Hydrochlorid wird auf 100 ml eingestellt. Die Eduktlösung und die 1N Natriumnitrit-Lösung aus c) werden über kalibrierte Kolbenpumpen mit einer Flussrate von jeweils 12 ml/min in die jeweiligen Edukteingänge des Mikroreaktors gepumpt. Die Diazotierungsreaktion findet im Reaktorraum statt. An dem Wärmetauscher-Kreislauf des Mikroreaktors ist ein Thermostat angeschlossen, der die gewünschte Reaktionstemperatur von etwa 5°C einstellt. Die aus dem Reaktor austretende Reaktionslösung wird in einem Auffanggefäß mit Wasser auf 300 ml aufgefüllt und eventuell vorhandenes, überschüssiges Natriumnitrit mit Amidosulfonsäure zerstört. Die Diazoniumsalzlösung (~0,3 M) wird zur Azokupplung entweder in einem nachgeschalteten Mikroreaktor oder in einem Reaktionsgefäß nach konventionellen Verfahren eingesetzt.

15

20

f) Azokupplung zu C. I. Pigment Red 2 im Mikroreaktor

[0061] Die durch Diazotierung im Mikroreaktor hergestellte Diazoniumsalzlösung sowie die Naphtol AS-Lösung aus b) werden über kalibrierte Kolbenpumpen mit einer Flussrate von jeweils 6 ml/min in die jeweiligen Edukteingänge des Mikroreaktors gepumpt. Die eigentliche Azokupplung findet im erwähnten Reaktorraum statt. Um eine Pufferwirkung zu erzielen, werden diese Edukt-Lösungen kurz vor den Reaktoreingängen mit einem nach d) hergestellten Essigsäure-Puffer verdünnt. Die Pufferlösung wird ebenfalls mit Hilfe von kalibrierten Kolbenpumpen über eine T-Verzweigung mit einer Flussrate von jeweils 6 ml/min in die Eduktzuleitungen des Mikroreaktors gefördert. An dem Wärmetauscher-Kreislauf des Mikroreaktors ist ein Thermostat angeschlossen, der die gewünschte Reaktionstemperatur von etwa 40°C einstellt. Der pH-Wert der Produktsuspension beträgt am Reaktorausgang ca. 3. Die aus dem Reaktor austretende Produkt-Suspension wird in einem Kolben gesammelt, abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen. Das feuchte Pigment wird bei 65°C getrocknet.

25

30

35

Beispiel 3

C.I. Pigment Yellow 191

a) Herstellung einer Suspension von 2B-Säure-Hydrochlorid

40

[0062] In einem 500 ml-Dreihalskolben werden 46,2 g feste 2B-Säure (95,6%) (5-Amino-3-chlor-2-methyl-benzolsulfonsäure) in 400 ml Wasser vorgelegt und mit 18,1 ml einer 33%igen Natronlauge versetzt. Das Gemisch wird dann auf 90°C erhitzt. Nach Zugabe von 1,6 g Celite und nach weiterem Rühren bei 90°C wird heiß abfiltriert. Durch Zugabe von 92,8 ml einer 20%igen Salzsäure zum Filtrat wird das Amin-Hydrochlorid ausgefällt.

45

b) Konventionelle Diazotierung

[0063] Die 2B-Säure-Hydrochlorid Suspension wird mit 26,6 ml einer 40%igen Natriumnitrit-Lösung bei 20°C diazotiert. Zunächst wird das Nitrit schnell zudosiert, die restliche Menge wird so zugegeben, dass stets ein leichter Nitritüberschuß nachweisbar ist.

50

[0064] Die fertige Diazoniumsalzsuspension wird mit Wasser auf 1500 ml Gesamtvolumen (ca. 0,13 molar) eingestellt.

c) Diazotierung von 2B-Säure im Mikroreaktor

55

[0065] Die nach a) hergestellte Suspension von 2B-Säure-Hydrochlorid wird auf 1000 ml eingestellt. Die Suspension wird mit einer Flussrate von 40 ml/min und eine 40%ige Natriumnitrit-Lösung mit einer Flussrate von 1 ml/min über kalibrierte Kolbenpumpen in die jeweiligen Edukteingänge des Mikroreaktors gepumpt. Die Diazotierungsreaktion findet im Reaktorraum statt. An dem Wärmetauscher-Kreislauf des Mikroreaktors ist ein Thermostat angeschlossen, der die gewünschte Reaktionstemperatur von etwa 20°C einstellt. Die aus dem Reaktor austretende Reaktionslösung wird im Auffanggefäß unter leichtem Nitritüberschuß eine Stunde gerührt. Mit Wasser wird auf 1500 ml aufgefüllt und eventuell vorhandenes, überschüssiges Natriumnitrit mit Amidosulfonsäure zerstört. Die Diazoniumsalzlösung (~0,13 M) wird zur Azokupplung entweder in einem nachgeschalteten Mikroreaktor oder in einem Reaktionsgefäß nach konventionellen Verfahren eingesetzt.

60

65

d) Lösung von Pyrazolsäure-3 (3-(3-Methyl-5-oxo-4,5-dihydro-pyrazol-1-yl)-benzonsulfonsäure)

[0066] In einem Kolben werden 400 ml Wasser vorgelegt und 57,7 g Pyrazolsäure-3 zugegeben. Zum Lösen werden 22,2 ml einer 33%igen Natronlauge zugesetzt. Für die Kupplung wird sie mit Wasser auf ein Gesamtvolumen von 750 ml bzw. 0,26 M eingestellt und auf 40°C erwärmt.

e) Azokupplung im Mikroreaktor

[0067] Die unter b) oder c) hergestellte Diazoniumsuspension wird mit einer Flussrate von 20 ml/min sowie die Pyrazolsäure-3-Lösung d) mit einer Flussrate von 10 ml/min über kalibrierte Kolbenpumpen in die jeweiligen Edukteingänge des Mikroreaktors gepumpt. Die eigentliche Azokupplung findet im erwähnten Reaktorraum statt. Die Umsetzung erfolgt bei einer Reaktionstemperatur von 40°C und einem pH-Wert von 6,3. Die Pigmentsuspension wird für 60 min bei 40°C nachgerührt. Danach wird sie auf 80°C erhitzt und für 15 min bei dieser Temperatur gehalten. Pro Mol Pigment wird eine Lösung aus 1,7 Mol CaCl_2 , 61 Mol Wasser, 0,0075 mol Natronlauge und 0,01 mol Stearinsäure hergestellt und zu der Pigmentsuspension zugegeben. Bei 80°C wird für 2 Stunden gerührt, anschließend auf 70°C abkühlen gelassen und mit Wasser gewaschen.

f) Verlackung zu Pigment Yellow 191 im Mikroreaktor

[0068] Die Pigmentsuspension wird auf 2500 ml aufgefüllt, auf 80°C erhitzt und unter Rühren für 15 min bei dieser Temperatur gehalten.

[0069] In einem 400 ml Becherglas werden 33,4 g 77%iges Calciumchlorid in 250 ml Wasser gelöst.

[0070] Die Pigmentsuspension wird mit einer Flussrate von 90 ml/min und die Calciumchloridlösung mit einer Flussrate von 9 ml/min über kalibrierte Kolbenpumpen in die jeweiligen Edukteingänge des Mikroreaktors gepumpt. Der Thermostat des Wärmetauscher-Kreislauf des Mikroreaktors wird auf eine Reaktionstemperatur von 85°C eingestellt. Die aus dem Reaktor austretende Pigmentsuspension wird in einem Vorratsgefäß aufgefangen.

Beispiel 4

C.I. Pigment Red 53 : 1

a) Herstellung einer Suspension von CLT-Säure-Hydrochlorid (2-Amino-5-chlor-4-methyl-benzolsulfonsäure)

[0071] In einem 500 ml-Dreihalskolben werden 44,6 g feste CLT-Säure (99%) in 250 ml Wasser vorgelegt und mit 31 ml einer 31%igen Salzsäure versetzt. Das Gemisch wird 30 min rühren gelassen.

b) Konventionelle Diazotierung

[0072] Die CLT-Säure-Hydrochlorid Suspension wird mit 26,6 ml einer 40%igen Natriumnitrit-Lösung bei 20°C diazotiert. Zunächst wird das Nitrit schnell zudosiert, die restliche Menge wird so zugegeben, dass stets ein leichter Nitritüberschuß nachweisbar ist. Die fertige Diazoniumsalzsuspension wird mit Wasser auf 1500 ml Gesamtvolumen (0,13 M) eingestellt.

c) Diazotierung von CLT-Säure im Mikroreaktor

[0073] Die unter a) hergestellte Suspension von CLT-Säure-Hydrochlorid wird auf 1000 ml eingestellt. Die Suspension wird mit einer Flussrate von 40 ml/min und eine 40%ige Natriumnitrit-Lösung mit einer Flussrate von 1 ml/min über kalibrierte Kolbenpumpen in die jeweiligen Edukteingänge des Mikroreaktors gepumpt. Die Diazotierungsreaktion findet im Reaktorraum statt. An dem Wärmetauscher-Kreislauf des Mikroreaktors ist ein Thermostat angeschlossen, der die gewünschte Reaktionstemperatur von etwa 15°C einstellt. Die aus dem Reaktor austretende Reaktionslösung wird auf 20°C bei leichtem Nitritüberschuß erwärmt. Nach einer Verweilzeit von 60 min wird mit Wasser auf 1500 ml aufgefüllt und eventuell vorhandenes, überschüssiges Natriumnitrit mit Amidosulfonsäure zerstört. Die Diazoniumsalzlösung (~0,13 M) wird zur Azokupplung entweder in einem nachgeschalteten Mikroreaktor oder in einem Reaktionsgefäß nach konventionellen Verfahren eingesetzt.

d) Lösung von β -Naphthol

[0074] In einem Kolben werden 400 ml Wasser vorgelegt und 28,1 g β -Naphthol gegeben. Zum Lösen werden 24,2 ml einer 33%igen Natronlauge zugesetzt. Für die Kupplung wird sie mit Wasser auf ein Gesamtvolumen von 750 ml bzw. 0,26 M eingestellt und auf 40°C erwärmt.

e) Azokupplung im Mikroreaktor

[0075] Die unter b) oder c) hergestellte Diazoniumsuspension wird mit einer Flussrate von 20 ml/min sowie die β -Naphthol-Lösung d) mit einer Flussrate von 10 ml/min über kalibrierte Kolbenpumpen in die jeweiligen Edukteingänge des Mikroreaktors gepumpt. Die eigentliche Azokupplung findet im erwähnten Reaktorraum statt. Die Umsetzung erfolgt bei einer Reaktionstemperatur von 40 bis 50°C und einem pH-Wert von 7,5. Die Pigmentsuspension wird für 30 min bei 40°C und pH 7,5 nachgerührt.

[0076] Die Pigmentausbeute kann man durch folgende Variation von 96% auf 99% gesteigert werden: Die Pigmentsuspension wird im Auffanggefäß mit 33%iger Salzsäure auf pH 2,0 eingestellt. Nach einer Verweilzeit von ca. 10–15 min im Auffanggefäß wird die Pigmentsuspension in einen weiteren Mikroreaktor gepumpt.

[0077] Durch den zweiten Edukteingang wird soviel 10%ige Natronlauge gepumpt, daß sich nach der Durchmischung im Reaktor am Ausgang ein pH von 7,5 einstellt. Anschließend wird wie oben verfahren d. h. für 30 min bei 40°C und pH 7,5 nachgerührt. 5

f) Verlackung zu Pigment Red 53 : 1 im Mikroreaktor

[0078] Die Pigmentsuspension wird auf 2500 ml aufgefüllt, auf 80°C erhitzt und unter Rühren für 15 min bei dieser Temperatur gehalten. 10

[0079] In einem 400 ml Becherglas werden in 250 ml Wasser 29 g Bariumchlorid $\times 2 \text{ H}_2\text{O}$ gelöst.

[0080] Die Pigmentsuspension wird mit einer Flussrate von 90 ml/min und die Bariumchloridlösung mit einer Flussrate von 9 ml/min über kalibrierte Kolbenpumpen in die jeweiligen Edukteingänge des Mikroreaktors gepumpt. Der Thermostat des Wärmetauscher-Kreislauf des Mikroreaktors wird auf eine Reaktionstemperatur von 85–95°C eingestellt. Die aus dem Reaktor austretende Pigmentsuspension wird in einem Vorratsgefäß aufgefangen. 15

Beispiel 5

Wasserlösliche Reaktivfarbstoffe

Reactive Orange 107

a) Diazotierung Parabaseester (konventionell)

1. Diazotierung von Parabaseester([2-(4-Amino-benzensulfonyl)-ethyl]-schwefelsäureester)

[0081] In ein 500 ml Becherglas werden 25,5 g [2-(4-Amino-benzensulfonyl)-ethyl]-schwefelsäureester unter Rühren in 200 g Wasser eingetragen. Es werden 36 g 31%ige Salzsäure zugetropft und 30 min gerührt. Die Suspension wird auf 0 bis –5°C abgekühlt. Etwa 20 g 5N-Natriumnitritlösung werden bei dieser Temperatur über 30 min zugetropft. Es wird noch 1–2 Stunden bei ca. 5°C nachgerührt. 20

[0082] Überschüssiges Nitrit wird mit Amidosulfosäure zerstört. Es wird mit Wasser auf 300 ml aufgefüllt (0,3 M).

2. Lösung von 4-Acetylamino-2-amino-benzensulfonsäure

[0083] 21 g 4-Acetylamino-2-amino-benzensulfonsäure werden zu 250 g Wasser gegeben und mit festem Natriumbicarbonat auf pH 4,3 gestellt. Die Lösung wird abgesaugt, auf ein Volumen von 300 ml mit Wasser aufgefüllt (–0,3 M) und auf 50°C erwärmt. 25

3. Pufferlösung

[0084] Eine Pufferlösung wird aus 75 g Essigsäure (100%) und 66 g Natriumacetat (wasserfrei) in 800 g Wasser hergestellt. 30

b) Azokupplung im Mikroreaktor

[0085] Die auf konventionellem Wege unter a1) hergestellte Suspension der Diazoniumkomponente sowie die Lösung von 4-Acetylamino-2-aminobenzensulfonsäure a2) werden über kalibrierte Kolbenpumpen mit einer Flussrate von jeweils 6 ml/min in die jeweiligen Edukteingänge des Mikroreaktors gepumpt. Die eigentliche Azokupplung findet im erwähnten Reaktorraum statt. Um den erforderlichen pH-Wert von 4–4,5 für die Azokupplung zu erzielen, werden diese Edukt-Lösungen kurz vor den Reaktoreingängen mit einem nach a3) hergestellten Essigsäure/Natriumacetat-Puffer verdünnt. Die Pufferlösung wird ebenfalls mit Hilfe von kalibrierten Kolbenpumpen über eine T-Verzweigung mit einer Flussrate von jeweils 6 ml/min in die Eduktzuleitungen des Mikroreaktors gefördert. An dem Wärmetauscher-Kreislauf des Mikroreaktors ist ein Thermostat angeschlossen, der die gewünschten Reaktionstemperaturen von 50°C einstellt. Der pH-Wert der Produktsuspension liegt am Reaktorausgang zwischen 3,8–4,5. Die aus dem Reaktor austretende Farbstofflösung wird in einem Kolben gesammelt, mit Natriumbicarbonat auf pH 5,5–6,0 gestellt und klärfiltriert. Der reaktive Azofarbstoff wird durch Eindampfen oder Sprühtrocknen isoliert. 35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Azofarbmitteln, **dadurch gekennzeichnet**, dass man einen oder mehrere der Schritte a) Diazotierung aromatischer oder heteroaromatischer Amine, b) Azokupplung, c) Verlackung oder d) Metallkomplexierung in einem Mikroreaktor durchführt. 40

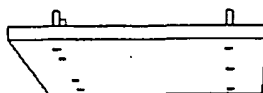
2. Verfahren zur Herstellung von Azopigmenten nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Diazotierung aromatischer oder heteroaromatischer Amine oder die Azokupplungsreaktion oder die Verlackung, oder die Diazotierung und die Azokupplungsreaktion, oder die Diazotierung und die Azokupplungsreaktion und die Verlackung in einem Mikroreaktor durchführt. 45

3. Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Diazo-

tierung aromatischer oder heteroaromatischer Amine oder die Azokupplungsreaktion oder die Metallkomplexierungsreaktion, oder die Diazotierung und die Azokupplungsreaktion, oder die Diazotierung und die Azokupplungsreaktion und Metallkomplexierungsreaktion in einem Mikroreaktor durchführt.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Ausgangsprodukte dem Mikroreaktor in Form einer Lösung zuführt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Ausgangsprodukte dem Mikroreaktor in Form einer Suspension zuführt.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Lösung oder Suspension eines aromatischen oder heteroaromatischen Amins oder dessen Ammoniumsalz, sowie eine Lösung oder Suspension eines Diazotierungsmittels kontinuierlich in den Mikroreaktor einleitet, im Innern des Mikroreaktors kontinuierlich miteinander vermischt und zur Reaktion bringt.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Lösung oder Suspension eines kupplungsfähigen Diazoniumsalzes, sowie eine Lösung oder Suspension einer Azokupplungskomponente kontinuierlich in den Mikroreaktor einleitet, im Innern des Mikroreaktors kontinuierlich miteinander vermischt und zur Reaktion bringt.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Lösung oder Suspension eines säuregruppenhaltigen Azofarbmittels, sowie eine Lösung oder Suspension eines Metallsalzes kontinuierlich in den Mikroreaktor einleitet, im Innern des Mikroreaktors kontinuierlich miteinander vermischt und zur Reaktion bringt.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Durchführung der Diazotierung und der anschließenden Azokupplung zwei oder mehrere Mikroreaktoren hintereinanderschaltet oder Mikroreaktoren mit zwei oder mehreren Reaktionszonen verwendet.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die eingeleiteten Lösungen oder Suspensionen im Innern des Mikroreaktors mit Hilfe eines oder mehrerer Wärmetauscher auf Reaktionstemperatur gebracht werden.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspensionen in einer kontinuierlichen Bahn ohne Ecken oder mit abgerundeten Ecken durch den Mikroreaktor geleitet werden.
12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehrere der Reaktanten vor Eintritt in den Mikroreaktor über eine T-Verzweigung kontinuierlich mit einer weiteren Flüssigkeit, bevorzugt einer Pufferlösung, vermischt werden.
13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentrationen, pH-Werte, Flussraten und Temperaturen über im Mikroreaktor integrierte Sensoren und Regelkreise erfasst und kontrolliert werden.

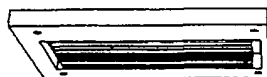
Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen



DP



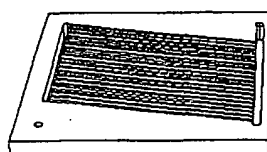
W1



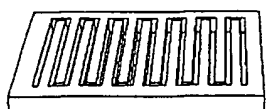
E



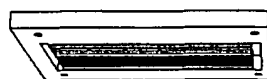
M



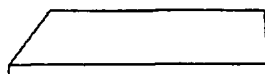
M



R

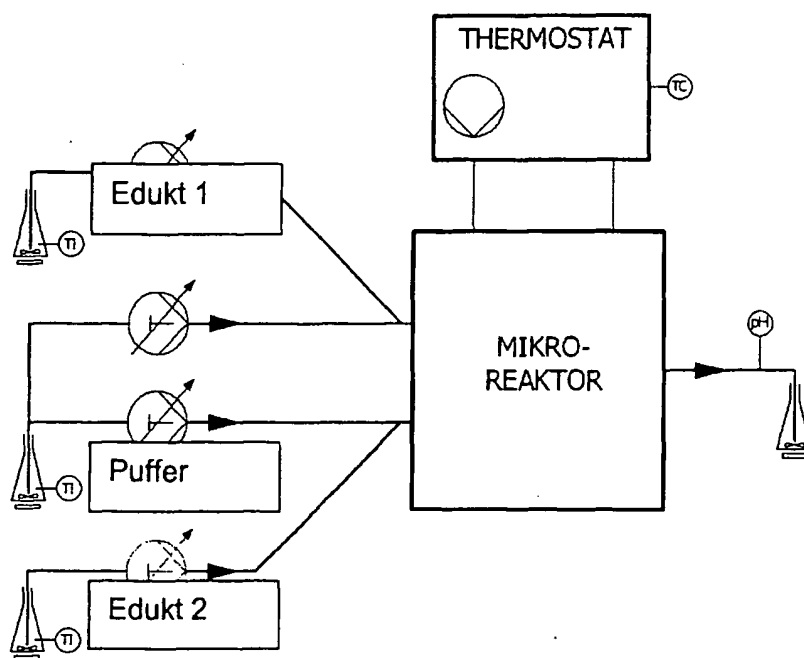


W2



BP

FIGUR 1



FIGUR 2